

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-022827

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/02

(21)Application number : 06-155571

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 07.07.1994

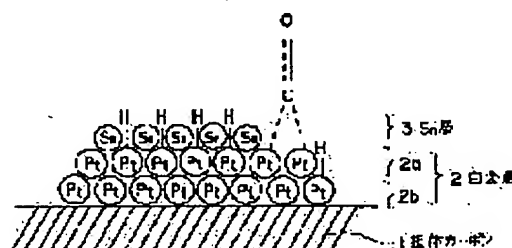
(72)Inventor : MAOKA TADANORI

## (54) FUEL CELL ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a fuel cell electrode having a large reaction surface area, high resistance to various impurities in fuel gas, and an excellent catalytic function.

**CONSTITUTION:** A carbon supported platinum catalyst is kneaded with a fluoro- binding agent, is then applied onto a conductive porous gas, and baked to form a porous gas diffusion electrode. Next, the porous gas diffusion electrode is immersed for about one hour in a solution obtained by the dissolving of 2%, SnCl<sub>4</sub> and an excess amount of sodium formate in one mol of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, and the electrode is dried and completed. A catalyst layer comprises a support carbon 1, platinum layers 2 supported by the carbon 1, and Sn layers 3 formed on the surface of the platinum layers 2 as base metal element layers. In this case, a plurality of platinum layers 2 are formed with fine particles as units, and a single or plural Sn layers 3 are formed with fine particles as units.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other]

than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrode for fuel cells characterized by to form the base-metal element layer of the thickness of monatomic level or particle level in the front face of said catalyst bed in the electrode for fuel cells which kneaded and constituted the carbon support platinum catalyst and the fluorine system binder of a non-alloy which consists of a porosity base which has conductivity , and a catalyst bed formed on this , and which is equipped with an electrode and comes to carry out this catalyst bed high distribution support of the platinum particle on carbon support with a big specific surface area .

[Claim 2] The kneading process which kneads the carbon support platinum catalyst which carried out high distribution support of the platinum particle with a fluorine system binder on carbon support with a big specific surface area, The application process which applies the catalyst acquired according to said kneading process on the porosity base which has conductivity, and forms a catalyst bed, The baking process which calcinates a porosity base and forms an electrode after said application process, The manufacture approach of the electrode for fuel cells characterized by having the deposit process which the electrode obtained according to said baking process is processed in the solution containing a base-metal element, and a base-metal element is deposited on the front face of the catalyst bed of this electrode, and forms the base-metal element layer of the thickness of monatomic level or particle level.

[Claim 3] Said deposit process is the manufacture approach of the electrode for fuel cells according to claim 2 characterized by including the immersion process immersed in an electrode into the solution containing a base-metal element and a liquid phase reducing agent, and the desiccation process which dries an electrode after this immersion process.

[Claim 4] Said liquid phase reducing agent is the manufacture approach of the electrode for fuel cells according to claim 3 characterized by being a sodium formate, formaldehyde, a methanol, or ethanol.

[Claim 5] Said deposit process is the manufacture approach of the electrode for fuel cells according to claim 2 characterized by including the process which performs pulse electrolytic deposition or cyclic voltammetry for a base-metal element in a low concentration \*\*\*\* solution.

[Claim 6] Said base-metal element is the manufacture approach of the electrode for fuel cells according to claim 1 characterized by being Sn, Pb, Se, Te, or S, or the electrode for fuel cells according to claim 2.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the electrode for fuel cells used as an object for power, and relates to the electrode for anodes and its manufacture approach of a phosphoric-acid electrolyte fuel cell especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, the electrode of a fuel cell consists of a porosity gas which has conductivity, and a catalyst bed formed on this. The electrode for anodes of a phosphoric-acid electrolyte fuel cell is conventionally manufactured by the following approaches among such electrodes for fuel cells. That is, the carbon support platinum catalyst which carried out high distribution support of the platinum particle on carbon support with a big specific surface area first is kneaded with a PTFE (polytetrafluoroethylene) system binder. Next, after applying this carbon support platinum catalyst on the porosity base which has conductivity, into an inert gas ambient atmosphere, it calcinates at 330-380 degrees C, and a porosity gas diffusion electrode is formed.

[0003] Moreover, the property required of the anode (fuel electrode) of a phosphoric-acid electrolyte fuel cell is having moderate wettability to the phosphoric acid a catalyst with the big reaction surface area for promoting oxidation reaction of fuel gas and this catalyst of whose are electrolytes. For this reason, the carbon support platinum catalyst with a big specific surface area which comes to carry out high distribution support of the platinum particle is conventionally used on carbon support with a big specific surface area in comparison with the electrode for cathodes at the electrode for anodes. [0004] However, if various impurities, such as CO contained in fuel gas, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>S, tend to stick to the platinum which is a catalyst and an impurity sticks to the platinum which is a catalyst in this way, the catalyst function of platinum will fall. Therefore, in recent years, in order to avoid the effect by such impurity, various kinds of alloy catalysts with the high resistance over an impurity are being developed. As such an alloy catalyst, Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Pd, etc. are mentioned, for example. These alloy catalysts are compounded by heat-treating at 800-1200 degrees C in a reducing gas ambient atmosphere, after mixing the oxide of the metallic element alloyed to a carbon support platinum catalyst, a chloride, etc.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, although surely the resistance over the impurity contained in fuel gas improved by alloying of the above catalysts, sintering will also be promoted by alloying and coincidence according to the heat treatment process at the time of alloying. Therefore, the particle diameter of the metal particle currently supported by the catalyst will grow, and the reaction surface area will decrease no less than 4 to 70 percent rather than the carbon support platinum catalyst of the conventional non-alloy. Therefore, conventionally, the catalyst with large and reaction surface area and the high resistance over an impurity does not exist, and the electrode for anodes which has such an outstanding property does not exist.

[0006] It is offering the electrode for fuel cells which has the outstanding catalyst function with reaction surface area large [ are proposed in order that this invention may solve the trouble of the above conventional techniques, and / the purpose ] and, and the high resistance over the various impurities in fuel gas, and is offering the manufacture approach which excelled for obtaining such an electrode for fuel cells.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above purposes, the electrode for fuel cells by this invention is characterized by forming a base-metal element layer in the front face of the carbon support catalyst of a non-alloy. Namely, the electrode for fuel cells according to claim 1 It has the electrode which consists of a porosity base which has conductivity, and a catalyst bed formed on this. In the electrode for fuel cells which kneaded and constituted the carbon support platinum catalyst and fluorine system binder of a non-alloy which come to carry out this catalyst bed high distribution support of the platinum particle on carbon support with a big specific surface area On the surface of the catalyst bed, it is characterized by forming the base-metal element layer of the thickness of monatomic level or particle level.

[0008] Moreover, the manufacture approach of the electrode for fuel cells by this invention forms a base-metal element layer as follows, in order to obtain the electrode for fuel cells according to claim 1. That is, the approach according to claim 2 is first equipped with the kneading process, the application process, the baking process, and the deposit process. Among these, a kneading process is a process which kneads the carbon support platinum catalyst which carried out high distribution support of the platinum particle with a fluorine system binder on carbon support with a big specific surface area. Moreover, an application process is a process which applies the catalyst acquired according to the kneading process on the porosity base which has conductivity, and forms a catalyst bed, and a baking process is a process which calcinates a porosity base and forms an electrode after an application process. And a deposit process is a process which the electrode obtained according to the baking process is processed in the solution containing a base-metal element, and a base-metal element is deposited on the front face of the catalyst bed of this electrode, and forms the base-metal element layer of the thickness of monatomic level or particle level, and it is the most important description of the approach of this invention to have this deposit process.

[0009] An approach according to claim 3 gives the still more nearly following descriptions to a deposit process in an approach according to claim 2. That is, in an approach according to claim 3, a deposit process includes the immersion process immersed in an electrode into the solution containing a base-metal element and a liquid phase reducing agent, and the desiccation process which dries an electrode after this immersion process. Moreover, an approach according to claim 4 presents the class of liquid phase reducing agent to be used concretely further in an approach according to claim 3. That is, in an approach according to claim 4, a liquid phase reducing agent is a sodium formate, formaldehyde, a methanol, or ethanol.

[0010] An approach according to claim 5 gives the still more nearly following descriptions to a deposit process in an approach according to claim 2. That is, in an approach according to claim 5, a deposit process includes the process which performs pulse electrolytic deposition or cyclic voltammetry for a base-metal element in a low concentration \*\*\*\* solution.

[0011] The electrode for fuel cells according to claim 6 or its manufacture approach presents the class of base-metal element to be used concretely further in an electrode or an approach according to claim 2 according to claim 1. That is, in an electrode or an approach according to claim 6, a base-metal element is Sn, Pb, Se, Te, or S.

[0012]

[Function] According to the electrode for fuel cells and its manufacture approach of this invention which has the above configurations, the following operations are acquired.

[0013] That is, first, since the electrode for fuel cells according to claim 1 has not passed through the alloying process by heat treatment, in the early stages of fuel cell operation, the surface area of the platinum which is a catalyst is large [ the electrode ]. Moreover, it sets at the time of fuel cell operation used as an about 200-degree C elevated temperature, and by the base-metal element layer, migration and condensation of the platinum particle on carbon support can be blocked, and the fall of reaction surface area can be controlled as much as possible. Therefore, big reaction surface area is maintainable over a long period of time from the early stages of fuel cell operation.

[0014] And since this electrode for fuel cells forms the base-metal element layer of the thickness of monatomic level or particle level on the surface of a catalyst bed, it can block adsorption to the platinum of an impurity in the part in which a base-metal element layer exists. Therefore, in spite of not alloying the catalyst, the amount of adsorption of an impurity to a catalyst bed can be reduced.

Moreover, since monatomic level or particle level, and the radius of the hydrogen atom by which it is used as fuel gas of a fuel cell for a very thin top have the small thickness of a base-metal element layer, rather than a base-metal element layer, this hydrogen atom enters the interior and it can stick to it at the platinum of this internal catalyst bed. Therefore, the catalyst function of platinum is not affected by the base-metal element layer, and the high catalyst function of a catalyst bed can be held.

[0015] Next, according to the manufacture approach according to claim 2, the base-metal element layer of the thickness of monatomic level or particle level can be easily formed by forming an electrode, processing this electrode in the solution containing a base-metal element, and depositing a base-metal element on the front face of the catalyst bed of an electrode according to the existing kneading process, an application process, and a baking process. The deposit process of the manufacture approach according to claim 3 is immersed in an electrode into the solution containing a base-metal element and a liquid phase reducing agent, and since it is a simple process of drying an electrode after that, it can form a base-metal element layer easily by the very easy equipment configuration containing a solution tub. Moreover, according to the manufacture approach according to claim 4, when every ingredient of a sodium formate, formaldehyde, a methanol, and the ethanol is used as a liquid phase reducing agent, a base-metal element layer can be formed good.

[0016] On the other hand, since the deposit process of the manufacture approach according to claim 5 is a process which performs pulse electrolytic deposition or cyclic voltammetry for a base-metal element in a low concentration \*\*\*\* solution, it can adjust the thickness of the base-metal element layer formed freely by adjusting an electrical potential difference and the number of cycles.

[0017] And according to the electrode for fuel cells according to claim 6, or its manufacture approach, even when which base-metal element of Sn, Pb, Se, Te, and the S is used, a base-metal element layer can be formed good again. And by this base-metal element layer, the big reaction surface area of a catalyst bed can be maintained, and resistance over the impurity of a catalyst bed can be made high.

[0018]

[Example] Below, the example of the electrode for fuel cells by this invention and its manufacture approach is concretely explained with reference to drawing 1 - drawing 3.

[0019] [1] Typical example -- The electrode was manufactured as follows as one typical example by drawing 1 - drawing 3 this invention. That is, the carbon support platinum catalyst which carried out high distribution support of the platinum particle on carbon support with a big specific surface area first was kneaded with the PTFE (polytetrafluoroethylene) system binder. Next, after applying this carbon support platinum catalyst on the porosity base which has conductivity, into the inert gas ambient atmosphere, it calcinated at 330-380 degrees C, and the porosity gas diffusion electrode was formed. Then, it processes in the solution containing the sodium formate which is Sn and the liquid phase reducing agent which are a base-metal element about this porosity gas diffusion electrode. Namely, one-mol  $H_3PO_4$  To inside, it is 2%  $SnCl_4$ . And in the solution which dissolved the sodium formate of an excessive amount, it was immersed for about 1 hour, the porosity gas diffusion electrode was dried after this, and the electrode was completed.

[0020] Drawing 1 is the mimetic diagram showing the front face of the catalyst bed of the electrode which carried out in this way and was produced, and the catalyst bed formed on the porosity gas which is not illustrated consists of support carbon 1, a platinum layer 2 supported by this, and an Sn layer 3 formed in the front face of this platinum layer 2 as a base-metal element layer. in this case, the platinum layer 2 carries out two or more layer (drawing two-layer) formation of the particle as a unit -- having -- the Sn layer 3 -- a particle -- a unit -- carrying out -- an unit -- or two or more layer (drawing one layer) formation is carried out.

[0021] The following operations are acquired when a fuel cell is assembled by using as an anode the electrode of this example formed as mentioned above. That is, since the electrode of this example has not passed through the alloying process by heat treatment, it can enlarge surface area of the platinum layer 2 in the early stages of fuel cell operation compared with the case where the surface area of the platinum layer 2 did not decrease and an alloying process is performed. Moreover, at the time of fuel cell operation used as an about 200-degree C elevated temperature, by the Sn layer 3 which is a base-metal element layer, migration and condensation of the platinum particle on the

carbon support 1 can be blocked, and the fall of reaction surface area can be controlled as much as possible.

[0022] And in the electrode of this example, since the Sn layer 3 of monatomic level is formed in the front face of that platinum layer 2, in the part in which this Sn layer 3 exists, it can control that impurities, such as CO, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>S, stick to the platinum layer 2. Moreover, since particle level and the radius of the hydrogen atom by which it is used as fuel gas for a very thin top have the small thickness of the Sn layer 3, rather than the base-metal element layer of a catalyst bed, this hydrogen atom enters the interior and it can stick to it at the platinum particle of the platinum layer 2 of this interior. Drawing 1 is carried out in this way, and the condition that the hydrogen atom H is sticking to the platinum particle of 1st layer 2 of surface a of the platinum layer 2 is shown. And CO which is an impurity is sticking only to the platinum particle of the part to which the Sn layer 3 does not exist in the front face of the platinum layer 2.

[0023] Moreover, drawing 2 shows in comparison the catalyst bed front face of the conventional electrode which does not form the Sn layer 3 like this example. That is, in the conventional electrode without the Sn layer 3, as shown in this drawing 2, CO which is an impurity is sticking to many platinum particles of the front face of the platinum layer 2, and the number of adsorption of a hydrogen atom H has decreased clearly compared with the electrode of this example.

[0024] Therefore, if drawing 1 is compared with drawing 2, it is clear that the Sn layer 3 in this example can prevent impurity adsorption effectively, and can maintain the catalyst function of the platinum layer 2 highly. That is, according to the electrode of this example, the reaction surface area of the platinum layer 2 is greatly maintainable over a long period of time by having formed the Sn layer 3 from the early stages of fuel cell operation, moreover, in spite of not alloying the catalyst, the amount of adsorption of an impurity can fully be reduced and the catalyst function of the platinum layer 2 can be held further highly. And it is one-mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> again. To inside, it is 2%SnCl<sub>4</sub>. And since it is extent for which an equipment configuration required for such a deposit process also uses a solution tub, without long-duration[ complicated and ]-izing a production process since the Sn layer 3 can be formed into the solution which dissolved the sodium formate of an excessive amount according to the simple process of it being immersed for about 1 hour and drying a porosity gas diffusion electrode after this, cost is not increased.

[0025] furthermore, the electrode formed as mentioned above in order to show the effectiveness of the electrode of this example more concretely -- as an anode -- actually -- a fuel cell (this invention cell) -- assembling -- ordinary pressure and rated-load-current 220 mA/cm<sup>2</sup> usual at 207 degrees C Life test was carried out. In addition, as fuel gas, 2-29.7%+CO of H<sub>2</sub>-70%+COs and the gas of 0.2% of presentation were used, and air was used as oxidant gas. Moreover, same life test was carried out also with the fuel cell (conventional cell) assembled as an object for a comparison, using as an anode the electrode which does not perform sinking-in processing of a solution. Drawing 3 is a graph which shows a change of the terminal voltage of a cell 12 with time in comparison this invention cell 11 and conventionally as a result of such life test. The life property of this invention cell 11 is conventionally higher than a cell 12 so that clearly from this drawing 3. Especially, the property of a cell 12 is 103 conventionally. From time amount time, to falling rapidly, it sets on this invention cell 11, and is 103. Even if it passes over time amount, the stable high, high life property is maintained.

[0026] [2] Other example this inventions are not what is limited to said example. For example, it is one-mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as a modification of said example. To inside, as a metal salt of a base-metal element SnCl<sub>4</sub> -- replacing with -- PbCl<sub>2</sub>, SeCl<sub>2</sub>, and TeCl<sub>2</sub> etc. -- dissolving is also possible and it is also possible to replace with a sodium formate and to dissolve formaldehyde, a methanol, ethanol, etc. as a liquid phase reducing agent. And also in these modifications, the same operation effectiveness as said example can be acquired.

[0027] And it is also possible to carry out the reduction deposit of the base-metal element, and to form a base-metal element layer by making a catalyst side float in the phosphoric-acid acidic solution which dissolved the metal salt of a base-metal element, and performing cyclic voltammetry of pulse electrolytic deposition or the potential field of -0.05-1.4V to it several times instead of being immersed into the solution containing a liquid phase reducing agent again. Also in this case, although the same operation effectiveness as said example can be acquired, the thickness of the base-metal element layer formed can be further adjusted by adjusting an electrical potential difference and

the number of cycles.

[0028] On the other hand, as a base-metal element, it is also possible to use S else [, such as Sn, Pb, Se and Te, ], and the similarly excellent operation effectiveness can be acquired. Moreover, the concrete content of a base-metal element or a liquid phase reducing agent is selectable suitably. Furthermore, it is selectable suitably also about the concrete conditions of a production process.

[0029]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, the manufacture approach which excelled for being able to offer the electrode for fuel cells which has the outstanding catalyst function with large and reaction surface area and the high resistance over the various impurities in fuel gas, and obtaining such an electrode for fuel cells can be offered on the surface of a catalyst bed by forming the base-metal element layer of the thickness of monatomic level or particle level.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The mimetic diagram showing the front face of the catalyst bed of the electrode produced by this invention.

[Drawing 2] The mimetic diagram showing the front face of the catalyst bed of the electrode produced by the conventional approach.

[Drawing 3] The graph which shows the life property of the electrode of drawing 1 and drawing 2 in comparison.

[Description of Notations]

- 1 -- Support carbon
- 2 -- Platinum layer
- 3 -- Sn layer

---

[Translation done.]

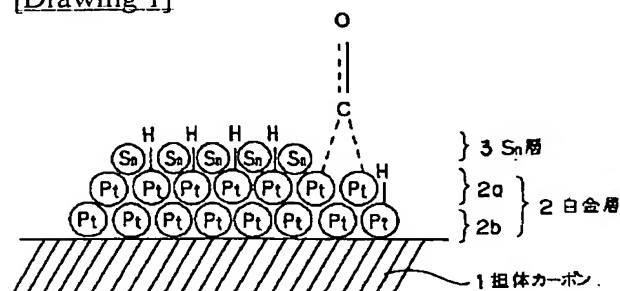
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

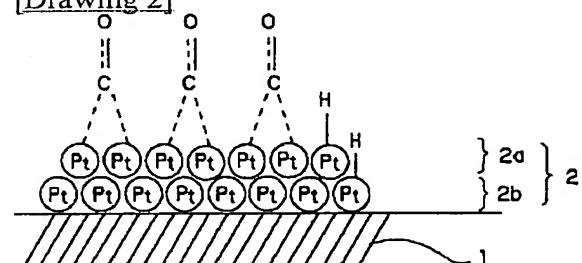
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

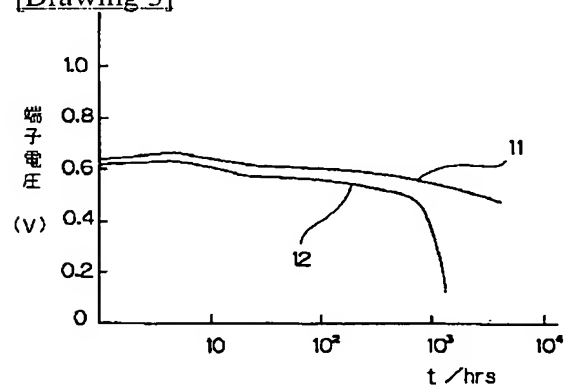
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-022827

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/02

(21)Application number : 06-155571

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 07.07.1994

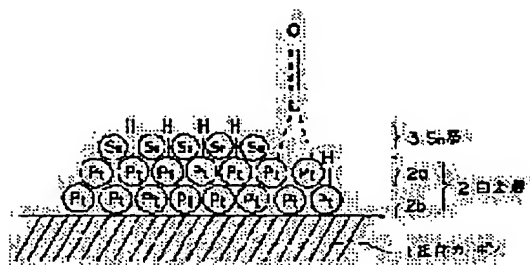
(72)Inventor : MAOKA TADANORI

## (54) FUEL CELL ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a fuel cell electrode having a large reaction surface area, high resistance to various impurities in fuel gas, and an excellent catalytic function.

**CONSTITUTION:** A carbon supported platinum catalyst is kneaded with a fluoro- binding agent, is then applied onto a conductive porous gas, and baked to form a porous gas diffusion electrode. Next, the porous gas diffusion electrode is immersed for about one hour in a solution obtained by the dissolving of 2%, SnCl<sub>4</sub> and an excess amount of sodium formate in one mol of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, and the electrode is dried and completed. A catalyst layer comprises a support carbon 1, platinum layers 2 supported by the carbon 1, and Sn layers 3 formed on the surface of the platinum layers 2 as base metal element layers. In this case, a plurality of platinum layers 2 are formed with fine particles as units, and a single or plural Sn layers 3 are formed with fine particles as units.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

2/5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-22827

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86	B		
		M		
	4/88	C		
	8/02	E	9444-4K	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-155571

(22) 出願日 平成6年(1994)7月7日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 真岡 忠則

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株

式会社東芝浜川崎工場内

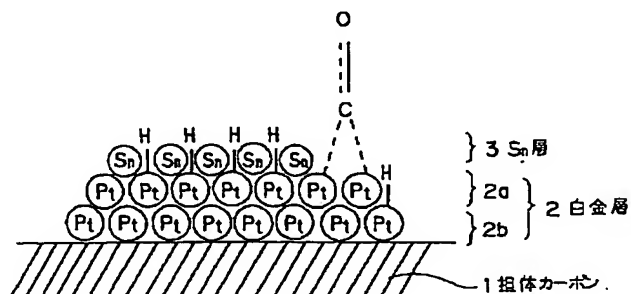
(74) 代理人 弁理士 木内 光春

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 反応表面積が大きく、かつ、燃料ガス中の各種不純物に対する耐性の高い、優れた触媒機能を有する燃料電池用電極を提供する。

【構成】 カーボン担持白金触媒をフッ素系結着剤とともに混練した後、この触媒を導電性を有する多孔質気体の上に塗着し、焼成して多孔質ガス拡散電極を形成する。続いて、1molの $H_3PO_4$ 中に、2%  $SnCl_4$  および過剰量のギ酸ナトリウムを溶解した溶液中に、多孔質ガス拡散電極を約1時間浸漬し、その後乾燥して、電極を完成する。触媒層は、担体カーボン1と、これに担持された白金層2と、この白金層2の表面に卑金属元素層として形成されたSn層3から構成される。この場合、白金層2は、微粒子を単位として複数層形成され、Sn層3は、微粒子を単位として単数または複数層形成される。



FP05-0249-
00W0-7D
'05.10.18
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性を有する多孔質基体とこの上に形成された触媒層とからなる電極を備え、この触媒層を、比表面積の大きなカーボン担体上に白金微粒子を高分散担持してなる非合金のカーボン担持白金触媒とフッ素系結着剤を混練して構成した燃料電池用電極において、前記触媒層の表面に、単原子レベルまたは微粒子レベルの厚さの卑金属元素層を形成したことを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】 比表面積の大きなカーボン担体上に白金微粒子を高分散担持したカーボン担持白金触媒をフッ素系結着剤とともに混練する混練工程と、前記混練工程によって得られた触媒を導電性を有する多孔質基体の上に塗着して触媒層を形成する塗着工程と、前記塗着工程の後に多孔質基体を焼成して電極を形成する焼成工程と、前記焼成工程によって得られた電極を、卑金属元素を含有する溶液中で処理し、この電極の触媒層の表面に卑金属元素を析出させて単原子レベルまたは微粒子レベルの厚さの卑金属元素層を形成する析出工程とを有することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項3】 前記析出工程は、卑金属元素および液相還元剤を含有する溶液中に電極を浸漬する浸漬工程と、この浸漬工程後に電極を乾燥する乾燥工程を含むことを特徴とする請求項2記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項4】 前記液相還元剤は、ギ酸ナトリウム、ホルムアルデヒド、メタノール、またはエタノールであることを特徴とする請求項3記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項5】 前記析出工程は、卑金属元素を低濃度含む溶液中で、パルス電解析出またはサイクリック・ボルタンメトリーを行う工程を含むことを特徴とする請求項2記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項6】 前記卑金属元素は、Sn、Pb、Se、Te、またはSであることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用電極または請求項2記載の燃料電池用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電力用として用いる燃料電池用電極に係り、特に、リン酸電解質燃料電池のアノード用電極とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般的に、燃料電池の電極は、導電性を有する多孔質気体とこの上に形成された触媒層とから構成されている。このような燃料電池用電極のうち、リン酸電解質燃料電池のアノード用電極は、従来、次のような方法によって製造されている。すなわち、まず、比表面積の大きなカーボン担体上に白金微粒子を高分散担持したカーボン担持白金触媒をPTFE（ポリテトラフル

オロエチレン）系結着剤とともに混練する。次に、このカーボン担持白金触媒を、導電性を有する多孔質基体の上に塗着した後、不活性ガス雰囲気中において330～380℃で焼成して多孔質ガス拡散電極を形成する。

【0003】また、リン酸電解質燃料電池のアノード（燃料極）に要求される特性は、燃料ガスの酸化反応を促進させるための反応表面積の大きな触媒と、この触媒が電解質であるリン酸に対して適度な濡れ性を有することである。このため、従来、アノード用電極には、カソード用電極と比べた場合に、比表面積の大きなカーボン担体上に白金微粒子を高分散担持してなる比表面積の大きなカーボン担持白金触媒が用いられている。

【0004】しかしながら、燃料ガス中に含まれるCO、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>Sなどの様々な不純物は、触媒である白金に吸着し易く、このように触媒である白金に不純物が吸着すると、白金の触媒機能が低下してしまう。そのため、近年では、このような不純物による影響を回避するために、不純物に対する耐性の高い各種の合金触媒が開発されつつある。このような合金触媒としては、例えば、Pt-Ru、Pt-Rh、Pt-Pdなどが挙げられる。これらの合金触媒は、カーボン担持白金触媒に合金化する金属元素の酸化物、塩化物などを混合した後、還元ガス雰囲気中において800～1200℃で熱処理することにより合成される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、以上のような触媒の合金化により、燃料ガス中に含まれる不純物に対する耐性は確かに向上したが、合金化する際の熱処理過程により合金化と同時にシントリングも促進されることになる。そのため、触媒に担持されている金属微粒子の粒子径が成長してしまい、その反応表面積は、従来の非合金のカーボン担持白金触媒よりも4～7割も減少してしまう。したがって、従来、反応表面積が大きく、かつ、不純物に対する耐性の高い触媒は存在しておらず、そのような優れた特性を有するアノード用電極は存在していない。

【0006】本発明は、以上のような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、反応表面積が大きく、かつ、燃料ガス中の各種不純物に対する耐性の高い、優れた触媒機能を有する燃料電池用電極を提供することであり、また、このような燃料電池用電極を得るための優れた製造方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】以上のような目的を達成するために、本発明による燃料電池用電極は、非合金のカーボン担持触媒の表面に、卑金属元素層を形成したことを特徴としている。すなわち、請求項1記載の燃料電池用電極は、導電性を有する多孔質基体とこの上に形成された触媒層とからなる電極を備え、この触媒層を、比

表面積の大きなカーボン担体上に白金微粒子を高分散担持してなる非合金のカーボン担持白金触媒とフッ素系結着剤を混練して構成した燃料電池用電極において、触媒層の表面に、単原子レベルまたは微粒子レベルの厚さの卑金属元素層を形成したことを特徴としている。

【0008】また、本発明による燃料電池用電極の製造方法は、請求項1記載の燃料電池用電極を得るために、卑金属元素層を次のようにして形成するものである。すなわち、請求項2記載の方法は、まず、混練工程、塗着工程、焼成工程、および析出工程を備えている。このうち、混練工程は、比表面積の大きなカーボン担体上に白金微粒子を高分散担持したカーボン担持白金触媒をフッ素系結着剤とともに混練する工程である。また、塗着工程は、混練工程によって得られた触媒を導電性を有する多孔質基体の上に塗着して触媒層を形成する工程であり、焼成工程は、塗着工程の後に多孔質基体を焼成して電極を形成する工程である。そして、析出工程は、焼成工程によって得られた電極を、卑金属元素を含有する溶液中で処理し、この電極の触媒層の表面に卑金属元素を析出させて単原子レベルまたは微粒子レベルの厚さの卑金属元素層を形成する工程であり、この析出工程を有することが、本発明の方法の最も重要な特徴である。

【0009】請求項3記載の方法は、請求項2記載の方法において、析出工程にさらに次のような特徴を持たせたものである。すなわち、請求項3記載の方法において、析出工程は、卑金属元素および液相還元剤を含有する溶液中に電極を浸漬する浸漬工程と、この浸漬工程後に電極を乾燥する乾燥工程を含む。また、請求項4記載の方法は、請求項3記載の方法において、さらに、使用する液相還元剤の種類を具体的に提示したものである。すなわち、請求項4記載の方法において、液相還元剤は、ギ酸ナトリウム、ホルムアルデヒド、メタノール、またはエタノールである。

【0010】請求項5記載の方法は、請求項2記載の方法において、析出工程にさらに次のような特徴を持たせたものである。すなわち、請求項5記載の方法において、析出工程は、卑金属元素を低濃度含む溶液中で、パルス電解析出またはサイクリック・ボルタンメトリーを行う工程を含む。

【0011】請求項6記載の燃料電池用電極またはその製造方法は、請求項1記載の電極または請求項2記載の方法において、さらに、使用する卑金属元素の種類を具体的に提示したものである。すなわち、請求項6記載の電極または方法において、卑金属元素は、Sn、Pb、Se、Te、またはSである。

【0012】

【作用】以上のような構成を有する本発明の燃料電池用電極とその製造方法によれば、次のような作用が得られる。

【0013】すなわち、まず、請求項1記載の燃料電池

用電極は、熱処理による合金化プロセスを経ていないことから、燃料電池運転初期において触媒である白金の表面積が大きい。その上、200℃程度の高温となる燃料電池運転時においては、卑金属元素層によってカーボン担体上における白金微粒子の移動・凝集をブロックして、反応表面積の低下をできる限り抑制することができる。したがって、燃料電池運転の初期から長年に渡って、大きな反応表面積を維持することができる。

【0014】そして、この燃料電池用電極は、触媒層の表面に、単原子レベルまたは微粒子レベルの厚さの卑金属元素層を形成しているため、卑金属元素層が存在する部分においては、不純物の白金への吸着をブロックすることができる。したがって、触媒を合金化していないにもかかわらず、触媒層に対する不純物の吸着量を低減できる。また、卑金属元素層の厚さが単原子レベルまたは微粒子レベルと極めて薄い上に、燃料電池の燃料ガスとして使用される水素原子の半径は小さいため、この水素原子は卑金属元素層よりも内部に入りこみ、この内部触媒層の白金に吸着することができる。したがって、卑金属元素層によって白金の触媒機能に影響を及ぼすことはなく、触媒層の高い触媒機能を保持できる。

【0015】次に、請求項2記載の製造方法によれば、既存の混練工程、塗着工程、焼成工程によって電極を形成し、この電極を卑金属元素を含有する溶液中で処理し、電極の触媒層の表面に卑金属元素を析出させることにより、単原子レベルまたは微粒子レベルの厚さの卑金属元素層を容易に形成することができる。請求項3記載の製造方法の析出工程は、卑金属元素および液相還元剤を含有する溶液中に電極を浸漬し、その後に電極を乾燥するという簡略な工程であるため、溶液槽を含む極めて簡単な装置構成で卑金属元素層を容易に形成することができる。また、請求項4記載の製造方法によれば、ギ酸ナトリウム、ホルムアルデヒド、メタノール、およびエタノールのうちのどの材料を液相還元剤として使用した場合でも、卑金属元素層を良好に形成することができる。

【0016】一方、請求項5記載の製造方法の析出工程は、卑金属元素を低濃度含む溶液中で、パルス電解析出またはサイクリック・ボルタンメトリーを行う工程であるため、電圧やサイクル数を調整することにより、形成される卑金属元素層の厚さを自由に調整することができる。

【0017】そしてまた、請求項6記載の燃料電池用電極またはその製造方法によれば、Sn、Pb、Se、Te、およびSのうちのいずれの卑金属元素を使用した場合でも卑金属元素層を良好に形成することができる。そして、この卑金属元素層によって、触媒層の大きな反応表面積を維持することができ、触媒層の不純物に対する耐性を高くできる。

【0018】

【実施例】以下には、本発明による燃料電池用電極とその製造方法の実施例について、図1～図3を参照して具体的に説明する。

【0019】[1] 代表的な実施例…図1～図3

本発明による代表的な一実施例として、次のように電極を製造した。すなわち、まず、比表面積の大きなカーボン担体上に白金微粒子を高分散担持したカーボン担持白金触媒をPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）系結着剤とともに混練した。次に、このカーボン担持白金触媒を、導電性を有する多孔質基体の上に塗着した後、不活性ガス雰囲気中において330～380℃で焼成して多孔質ガス拡散電極を形成した。続いて、この多孔質ガス拡散電極を、卑金属元素であるSnおよび液相還元剤であるギ酸ナトリウムを含有する溶液中で処理する。すなわち、1molのH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中に、2%SnCl<sub>4</sub>および過剰量のギ酸ナトリウムを溶解した溶液中に、多孔質ガス拡散電極を約1時間浸漬し、その後乾燥して、電極を完成した。

【0020】図1は、このようにして作製した電極の触媒層の表面を示す模式図であり、図示していない多孔質気体の上に形成された触媒層は、担体カーボン1と、これに担持された白金層2と、この白金層2の表面に卑金属元素層として形成されたSn層3から構成されている。この場合、白金層2は、微粒子を単位として複数層（図では2層）形成され、Sn層3は、微粒子を単位として単数または複数層（図では1層）形成されている。

【0021】以上のようにして形成した本実施例の電極をアノードとして燃料電池を組み立てた場合には、次のような作用が得られる。すなわち、本実施例の電極は、熱処理による合金化プロセスを経ないことから、白金層2の表面積が減少することはなく、合金化プロセスを行った場合に比べて、燃料電池運転初期における白金層2の表面積を大きくできる。その上、200℃程度の高温となる燃料電池運転時においては、卑金属元素層であるSn層3によってカーボン担体1上における白金微粒子の移動・凝集をブロックして、反応表面積の低下をできる限り抑制することができる。

【0022】そして、本実施例の電極においては、その白金層2の表面に単原子レベルのSn層3を形成しているため、このSn層3が存在する部分においては、CO、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>Sなどの不純物が白金層2に吸着することを抑制できる。また、Sn層3の厚さが微粒子レベルと極めて薄い上に、燃料ガスとして使用される水素原子の半径は小さいため、この水素原子は触媒層の卑金属元素層よりも内部に入りこみ、この内部の白金層2の白金微粒子に吸着することができる。図1は、このようにして、白金層2の表面第1層2aの白金微粒子に水素原子Hが吸着している状態を示している。そして、白金層2の表面にSn層3が存在しない部分の白金微粒子にのみ、不純物であるCOが吸着している。

【0023】また、図2は、本実施例のように、Sn層3を形成していない従来の電極の触媒層表面を比較的に示している。すなわち、Sn層3がない従来の電極においては、この図2に示すように、白金層2の表面の多数の白金微粒子に、不純物であるCOが吸着しており、水素原子Hの吸着数は本実施例の電極に比べて明らかに少なくなっている。

【0024】したがって、図1と図2を比較すれば、本実施例におけるSn層3が、不純物吸着を効果的に防止でき、かつ、白金層2の触媒機能を高く維持できることが明らかである。すなわち、本実施例の電極によれば、Sn層3を設けたことにより、燃料電池運転の初期から長年に渡って白金層2の反応表面積を大きく維持することができ、しかも、触媒を合金化していないにも関わらず、不純物の吸着量を十分に低減でき、さらに、白金層2の触媒機能を高く保持できる。そしてまた、1molのH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中に、2%SnCl<sub>4</sub>および過剰量のギ酸ナトリウムを溶解した溶液中に、多孔質ガス拡散電極を約1時間浸漬し、その後乾燥するという簡略な工程によってSn層3を形成できるため、製造工程を複雑・長時間化することもなく、また、このような析出工程に必要な装置構成も溶液槽を使用する程度であるため、コストを増大することもない。

【0025】さらに、本実施例の電極の効果をより具体的に示すために、以上のようにして形成した電極をアノードとして実際に燃料電池（本発明電池）を組み立て、常圧、207℃にて通常の定格負荷電流220mA/cm<sup>2</sup>の寿命試験を実施した。なお、燃料ガスとしては、H<sub>2</sub>・70%+CO<sub>2</sub>・29.7%+CO・0.2%の組成のガスを使用し、酸化剤ガスとしては空気を使用した。また、比較用として、溶液の含浸処理を行わない電極をアノードとして用いて組み立てた燃料電池（従来電池）についても、同様の寿命試験を実施した。図3は、このような寿命試験の結果として、本発明電池11と従来電池12の端子電圧の経時的変化を比較的に示すグラフである。この図3から明らかなように、本発明電池11の寿命特性は、従来電池12よりも高い。特に、従来電池12の特性が10<sup>3</sup>時間頃から急激に低下するのに対し、本発明電池11においては10<sup>3</sup>時間を過ぎても高い安定した高い寿命特性を維持している。

【0026】[2] 他の実施例

本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、例えば、前記実施例の変形例として、1molのH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中に、卑金属元素の金属塩として、SnCl<sub>4</sub>に代えて、PbCl<sub>2</sub>、SeCl<sub>2</sub>、TeCl<sub>2</sub>などを溶解することも可能であり、また、液相還元剤として、ギ酸ナトリウムに代えてホルムアルデヒド、メタノール、エタノールなどを溶解することも可能である。そして、これらの変形例においても、前記実施例と同様の作用効果を得ることができる。

【0027】そしてまた、液相還元剤を含む溶液中に浸漬する代わりに、卑金属元素の金属塩を溶解したリン酸酸性溶液に、触媒面をフロートさせ、パルス電解析出、あるいは、 $-0.05 \sim 1.4$  Vの電位領域のサイクリック・ボルタンメトリーを数回行うことにより、卑金属元素を還元析出させて卑金属元素層を形成することも可能である。この場合にも、前記実施例と同様の作用効果を得ることができるが、さらに、電圧やサイクル数を調整することにより、形成される卑金属元素層の厚さを調整することができる。

【0028】一方、卑金属元素としては、Sn、Pb、Se、Teなどの他に、Sを使用することも可能であり、同様に優れた作用効果を得ることができる。また、卑金属元素や液相還元剤の具体的な含有率は適宜選択可能である。さらに、製造工程の具体的な条件についても、適宜選択可能である。

【0029】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、触媒層

の表面に、単原子レベルまたは微粒子レベルの厚さの卑金属元素層を形成することにより、反応表面積が大きく、かつ、燃料ガス中の各種不純物に対する耐性の高い、優れた触媒機能を有する燃料電池用電極を提供することができ、また、このような燃料電池用電極を得るための優れた製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によって作製した電極の触媒層の表面を示す模式図。

10 【図2】従来方法によって作製した電極の触媒層の表面を示す模式図。

【図3】図1と図2の電極の寿命特性を比較的に示すグラフ。

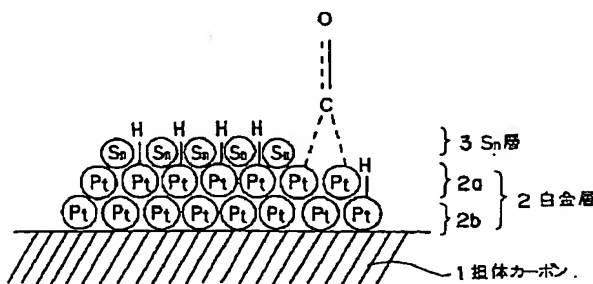
【符号の説明】

1…担体カーボン

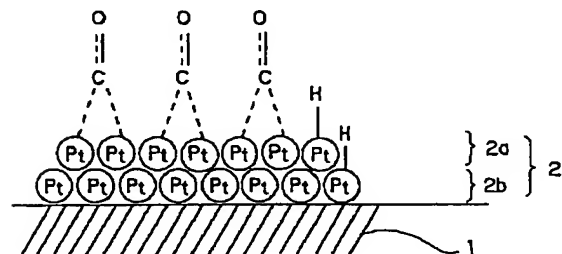
2…白金層

3…Sn層

【図1】



【図2】



【図3】

